

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：

93/11195

※ 申請日期：

93.4.21

※IPC 分類：

G01N 27/42, 27/46, 27/48

一、發明名稱：(中文/英文)

分析方法/ANALYSIS METHOD

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

羅門哈斯電子材料有限公司

ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS, L.L.C.

代表人：(中文/英文) 弗里基 達瑞爾 P/FRICKEY, DARRYL P.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國·麻州 01752·馬爾柏洛·森林街 455 號

455 Forest Street, Marlborough, MA 01752, U.S.A.

國 籍：(中文/英文) 美國/U.S.A.

三、發明人：(共 9 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 梭奈 韋德/SONNENBERG, WADE

2. 貝斯達 里昂 R/BARSTAD, LEON R.

3. 庫茲 雷蒙/CRUZ, RAYMOND

4. 哈姆 蓋瑞/HAMM, GARY

5. 卡貝斯 馬克 J/KAPECKAS, MARK J.

6. 艾丁頓 艾瑞克/REDDINGTON, ERIK

7. 派斯 凱帝/PRICE, KATIE

8. 柏克利 湯瑪斯/BUCKLEY, THOMAS

9. 古利奇 崔佛/GOODRICH, TREVOR

國 籍：(中文/英文) 1. 至 9. 美國/U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國 2003 年 4 月 25 日 60/465,388

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

[發明所屬之技術領域]

本發明係用以分析電鍍浴有機成分之分析方法。更詳言之，本發明係藉最佳循環方法分析電鍍浴之有機成分之方法。

[先前技術]

銅或其它金屬之電鍍液或電鍍浴典型為水性溶液或大部分為水性溶液，係由金屬化合物或金屬鹽、離子性電解質及各種添加劑如光亮劑、抑制劑、均平劑、加速劑、界面活性劑及消泡劑組成。電鍍浴用於沈積金屬或半金屬如銅、鎳、金、鈮、鉑、鈦、銻、錫、鋅、銻、或銅-錫(黃銅)、銅-鋅(青銅)、錫-鉛、鎳-鎢及鈷-鎢-磷化物等合金，而用於製造電子裝置及電子元件等應用用途，例如印刷電路板之導電電路、多晶片模組、及半導體裝置。

電鍍浴於製造過程的可靠性操作，需要採用分析方法來測定浴槽起始時之適當反應劑物種濃度如業界許可儘可能地準確。分析方法也用於操作期間測定浴槽中之物種濃度，經常有線上回饋控制(on-line feedback control)，俾允許監控浴槽之各種成分，以及視需要調整俾維持成分濃度於預定限度範圍。浴分析方法也用來測定於浴中產生的物種之化學身分及濃度，其係於浴操作期間及/或浴閒置期間進行的化學及電化學反應的結果。浴成分之不足或過量可能導致印刷電路板及積體電路等電鍍產品缺陷。因此高度希望可準確測定浴成分之方法。

電化學方法主要用於用以鍍覆電路於印刷電路板及積體電路用之酸性銅鍍覆浴之分析。除了鍍覆液之無機成分(銅離子、硫酸及少量氯離子)外，鍍覆浴含有一或多種有機成分(光亮劑、抑制劑及均平劑)。於適當濃度時，此等有機成分可獲得具有絕佳機械性質及電性質之光亮、光滑沈積物。

鍍覆浴成分之分析由 Tench 及其同仁述於美國專利 U.S. 4,132,605 及 Fisher 述於 U.S. 4,917,774 及 U.S. 4,917,777。此等方法設計用來測定含抑制劑及無機成分之浴中之有機成分例如光亮劑。三個專利案皆說明以循環電壓計量分析方法測定有機浴成分。

根據 Tench 專利之步驟，工作電極電位掃拂通過電壓計量週期(Voltammetric cycle)，包括金屬鍍覆範圍及金屬剝離範圍，此種掃拂係對具有已知鍍覆品質之至少二浴進行，以及對另一浴其鍍覆品質或成分濃度有待評估之浴進行。於金屬剝離範圍利用之積分電流或尖峰電流係與具有已知品質之浴之品質有交互關聯。用於未知品質浴中剝離金屬之積分電流或尖峰電流係與該交互關聯做比對，且評估其品質。一具體實施例中，惰性工作電極之電位藉功能產生器而掃拂通過電壓計量週期。浸沒於鍍覆浴之抗衡電極(counter electrode)串聯耦合功能產生器(function generator)及電量計(coulometer)來測定該週期之剝離部分期間來自工作電極的電荷。

美國專利 U.S. 4,132,605 揭示之方法之修改方法述於

J. Electrochem. Soc., Electrochemical Science and Technology, 1985 年 4 月, 831-834 頁(Tench 公開文獻)。根據該 Tench 公開文獻, 在銅鍍覆浴中累積的污染物影響銅沈積速率, 且干擾有機成分的分析。Tench 公開文獻揭示並非使用 Tench 專利案採用的連續掃拂週期(continuous sweep cycle), 使用一種方法涉及於鍍覆電位、剝離電位、清潔電位、及平衡電位間循序對電極施加脈衝。

美國專利 U.S. 4,917,774 及 U.S. 4,917,777 敘述步進電位(steped potential)方法, 該方法為 Tench 方法的改良, 用以測定電鍍浴中之有機成分含量。Fisher 專利說明使用 Tench 專利案之掃拂方法、Tench 公開文獻之脈衝方法、或於電壓計量週期期間增加暫停之脈衝方法的調整方法, 以測量電鍍溶液之有機成分之方法。該暫停係藉斷路(open circuit)條件執行或另外, 施加電位等於或約等於工作電極之斷路電位執行。暫停或斷路電位係接在鍍覆與剝離週期之後; 或該週期為脈衝週期, 則暫停或斷路電位係接在電鍍、剝離、清潔及平衡週期之後。可施加等於或約等於斷路的施加電位(applied potential)來替代平衡步驟, 或於平衡後可使用斷路條件。於施加電位步驟或斷路步驟期間, 污染物由工作電極表面去除或無法沉積於工作電極表面。無論其機轉為何, 工作人員發現 Fisher 專利案所述分析方法比 Tench 方法改良。

雖然前述 Fisher 專利用以分析電鍍浴有機成分比 Tench 方法改良, 但工作人員仍然需要測量有機成分之未

知濃度時反應更敏感的分析方法。因此仍然需要分析電鍍浴有機成分之改良方法。

[發明內容]

本發明係測定浴中有機成分含量之方法，包括下列步驟：a)獲得複數個浴試樣，其各自具有已知量但不等量之有機成分；b)經由預定順序最佳化將工作電極通過電流穩定(galvanostatic)步驟，藉循環或脈衝步驟之電壓計量步驟或斷路步驟或其組合，且包括對各個浴試樣之表面最佳化步驟之預定順序；c)於該順序之金屬鍍覆步驟或金屬剝離步驟期間通過的電荷相對於欲測定的有機成分作圖，準備校正曲線；d)獲得具有未知量之欲測定有機成分之浴試樣，以及進行電流穩定步驟、電壓計量步驟或斷路步驟或其組合之相同順序，且包括該浴試樣之表面最佳化步驟；e)測定對含未知量有機成分之浴試樣進行該順序之金屬鍍覆步驟或金屬剝離步驟期間通過的電荷；以及f)比較e)所得結果與c)所得校正曲線結果，來測定含未知量有機成分之浴試樣中所存在的有機成分含量。

經由一系列預定電流穩定步驟、電壓計量步驟或斷路步驟對工作電極做表面最佳化，提供放大未進行表面最佳化而測定浴中有機成分時的反應。此種測定有機浴成分之放大反應對浴中有機成分含量提供更敏感的測定。工作人員因此可更準確監視與控制有機浴成分，以及維持有機浴成分之最佳濃度，因此改良電鍍浴效能。

[實施方式]

除非於內文有明白指示，否則下列縮寫具有後述定義：CVS＝循環電壓計量剝離；CPVS＝循環脈衝式電壓計量剝離； $^{\circ}\text{C}$ ＝攝氏度數； g/L ＝克/升； cm ＝厘米； mA ＝毫安培； mA/cm^2 ＝毫安培/平方厘米； mL ＝毫升； mL/L ＝毫升/升； V ＝伏特； ppm ＝每百萬份之份數； ppb ＝每十億份之份數； ppt ＝每兆份之份數。

如前文說明書使用，「鍍覆」一詞除非於內文有明白另行指示否則表示金屬電鍍。「沈積」及「鍍覆」於全文說明書互換使用。「鹵」表示氟、氯、溴及碘。同理「鹵化物」表示氟化物、氯化物、溴化物及碘化物。「烷基」包括直鏈烷基、分支烷基及環狀烷基。「光亮劑」表示可提高電鍍浴鍍覆速率之有機成分。「光亮劑」及「加速劑」二詞於本說明書互換使用。「成分」及「添加劑」於本說明書全文互換使用。「均平劑」表示可提供實質平坦金屬層之有機化合物。「能量輸出」表示能量流、能量通量、剝除電流及鍍覆電流。「能量輸入」表示電位能、電池電位、電極電位及還原電位。「庫倫」表示轉運之電子量且作為電荷單位。

此處揭示之全部數值範圍皆為包含且可以任一種排列組合。

一具體實施例中，本發明提供一種測定電鍍浴之有機成分含量之方法，包括下列步驟：a)獲得複數個浴試樣，其各自具有已知但不等量之有機成分；b)將工作電極通過電流穩定步驟、藉循環或脈衝之電壓計量步驟或斷路步驟或其組合，且包括各個浴試樣之表面最佳化步驟之預定順

序；c)經由該順序之金屬鍍覆步驟或金屬剝離步驟期間通過之電荷相對於欲測定之有機成分濃度作圖，準備校正曲線；d)獲得具有未知量有機成分之浴試樣，循環工作電極通過電流穩定步驟、電壓計量步驟或斷路步驟或其組合，且包括各個浴試樣之表面最佳化之預定順序；e)對含未知量有機成分之浴試樣，測量於該順序之金屬鍍覆步驟或金屬剝離步驟期間通過的電荷；以及f)比較e)所得結果與c)所得結果，來測定含未知量有機成分之該浴試樣中存在之有機成分含量。

任一種適當電流穩定步驟、電壓計量步驟或斷路步驟或其組合，且包括表面最佳化皆可用以實施本發明而測定電鍍浴有機成分。表面最佳化步驟涉及電化學轉換工作電極表面由裸金屬成為金屬氧化物形式。雖然不欲受理論所限，但相信表面之最佳化允許任何吸附的鹵化物在工作電極表面解除吸附。表面最佳化步驟提供於電壓計量步驟期間於工作電極隨後電鍍步驟之放大測量。於本發明範圍內之「放大」一詞表示比未進行表面最佳化，較小能量輸入可獲得較大能量輸出。於鍍覆或剝離期間工作電極放大的改良，允許工作人員測量且交互關聯能量輸出與浴試樣之有機成分濃度，偵測有機成分濃度低至 10 ppt。於本發明方法之前，電鍍業界之工作人員無法測量有機浴成分低至 10 ppt 濃度。例如光亮劑等有機成分含量於 100 ppm 至 10 ppt 之範圍。如此，本發明方法讓業界工作人員可更靈敏地測定有機浴成分含量。如此工作人員容易監控電鍍過

程，比習知分析方法可更靈敏地測定有機成分的改變，添加有機成分至浴或稀釋浴成分來維持最佳電鍍效能。

雖然不欲受理論所限，工作電極之表面最佳化可經由施加電位至工作電極，去除工作電極表面之殘餘鹵化物而達成。此種施加之電位，提高於電壓計量循環、掃拂或脈衝步驟期間，電極對通過電極之電流或能量輸出的靈敏度。表面最佳化電位典型係於 2 伏特至 0 之範圍。表面最佳化步驟時間少於 20 秒，典型為 10 秒至 20 秒。最佳化步驟可為循環步驟、掃拂步驟或脈衝步驟。例如電極之表面最佳化電位可經由進行電極於無機酸溶液之電壓計量掃拂而測定。浴分析中所施加之電位，其為與無機酸(如硫酸)溶液由電壓計量掃拂所測定氧化物層生成之陽極，屬於表面最佳化步驟之一例。用以表面最佳化之電位最佳係接近由電壓計量掃拂測得氧化物層生成的起點。表面最佳化電位可以 50 毫伏特/秒至 150 毫伏特/秒之速率使用。

於測定電鍍浴之未知有機成分含量之前，準備標準校正曲線。準備欲測定之具有已知但不等濃度有機成分之多個浴試樣。各個浴通過電流穩定步驟、電壓計量步驟或斷路步驟或其組合且包括表面最佳化步驟。工作電極之能量輸出係於金屬鍍覆或金屬剝離步驟期間，對具有已知有機成分濃度之各個浴試樣監測。能量輸出為通過工作電極之總電荷、以庫倫測定。結果於能量輸出相對有機成分濃度之笛卡爾座標平面(Cartesian plan)作圖，來形成某種指定有機成分之標準校正曲線。

於準備妥標準校正曲線後，以含未知量有機成分之操作電鍍浴試樣進行相同操作。工作電極置於含未知濃度有機成分之浴中，通過預定順序之電流穩定步驟、電壓計量步驟或斷路步驟或其組合且包括表面最佳化步驟。記錄於金屬鍍覆或金屬剝離期間測得工作電極及能量輸出，然後與標準校正曲線之能量輸出值交互關聯。對應能量輸出值允許測定於未知試樣之有機成分濃度。

任一種適當鍍覆及剝離工作電極上之金屬之裝置皆可用來測量有機浴成分。此種裝置之範例說明如後，但本發明之實施絕非囿限於該等裝置。

三電極電池典型採用旋轉盤工作電極，典型由惰性金屬製成。抗衡電極/輔助電極可由塗覆氧化銦之鈦製成，且藉鹽橋而與溶液隔開。參考電極典型為飽和甘汞電極(SCE)，後文所述全部電壓皆係相對於 SCE 之電壓。

由於電鍍浴之有機成分類別可改變。故本發明係以測量電鍍浴之有機光亮劑舉例說明。但本發明方法可以類似此處所述方法用來測量其它有機成分。

範例 CVS 或 CPVS 分析方法，不含本發明新穎表面最佳化步驟，揭示於美國專利 4,132,605(Tench 等人)及 Tench 等人, Pulse Voltammetric Stripping Analysis of Acid Copper Plating Baths, J. Electrochem. Soc., 1985 年 4 月, 831-834 頁。於此種方法，小量金屬於電極電位以及溶液中之質量轉運經過控制之條件下，電沉積於惰性電極(如鉑或金)上。金屬沈積量之測定方式係當電極電位以已知速率做陽

鎳、鉻、鋅、錫、金、銀、鉛、鎘、焊料、石墨、鈇、銻、鈦、玻璃碳、汞或不銹鋼。較佳工作電極為貴金屬，更佳為鉑或金且最佳為金。工作電極可具有平坦拋光面、小直徑，可齊平安裝於 Kel-F 工作缸(cylinder)末端。為了建立工作電極與浴間的相對運動，典型使用馬達來旋轉工作電極，藉活動電刷對工作電極做接觸。如此進一步較佳工作電極為轉盤電極(「RDE」)。以小直徑轉盤為佳，較大直徑將導致跨於該直徑的電流密度不均勻，結果靈敏度不良。參考電極可為飽和甘汞參考電極(「SCE」)、標準氫電極(「SHE」)或任一種適當的參考電極。抗衡電極可為貴金屬、金屬氧化物或貴金屬合金如金、鉑、經氧化銦塗覆之鈦、鉑、鈦、或任一種由存在於浴中的相同金屬組成的可溶性陽極，例如用於銅電解浴之可溶性銅陽極。

市售多種儀器可用來利用本發明方法結合多步驟進行分析。此等儀器廣用於印刷電路板產業來控制電鍍浴。此等商用儀器為 ECI 技術公司(紐澤西州，東陸塞福)出售。

第 1 圖為示意佈線圖，顯示根據本發明測定光亮劑含量之裝置。工作電極 1 及抗衡電極 3 浸沒於電池 5 之浴槽中。抗衡電極經選擇及設計，俾不致於特定欲評估之浴中輕易極化。部分係經由讓抗衡電極相對於工作電極變大而達成，以及部分經由將抗衡電極放置接近工作電極而達成。

功能產生器 7 以特定速率掃拂工作電極 1 通過電壓相對於時間循環，庫倫計 9 測量於電壓計量循環期間金屬剝

離部分，抗衡電極 3 與工作電極 1 間流經的庫倫數(安培-秒)。庫倫計可為安培計，其輸出饋至記錄器來測定循環中之剝離部分所使用的庫倫數，或輸出可直接送至微處理器或電腦 8，來找出所使用的庫倫數之交互關係及比較。

第 2 圖顯示測定光亮劑含量之更繁瑣裝置之示意佈線圖。三個電極，亦即工作電極 13、抗衡電極 15 及參考電極 17，浸沒於電池 19 之浴槽中。為了建立工作電極 13 與浴間的相對運動，使用馬達 21 來旋轉工作電極 13，利用滑動電刷來與工作電極做接觸。

一具體實施例中，工作電極 13 為金電極，抗衡電極 15 為經氧化銦塗覆之鈦網電極。旋轉式工作電極 13 有平坦拋光面，面積 0.13 平方厘米，齊平安裝於直徑 1.27 厘米之 Kel-F 工作缸末端。參考電極 17 為飽和甘汞參考電極(「SCE」)。功能產生器 23 及電子恆定電位計 25 用來控制相對於參考電極 17 之電位。數位庫倫計 27 測量於電壓計量循環之剝離部分流過的庫倫數。

微處理器或電腦 29 可耦合至數位庫倫計來比較測得之庫倫數與先前建立之交互關係。第 1 及 2 圖所示微處理器或電腦 8、29 可耦合至電路，使其可以人工觸發，或藉來自功能產生器 7、23 或來自工作電極 1、13 之適當信號觸發。

為了達成最高靈敏度，需要工作電極與浴間有足夠相對運動，來維持鍍覆成分均勻供應於電極表面。若無此種相對運動，則電極表面的金屬離子變成耗盡。第 2 圖所示

具體實施例中，工作電極 13 藉馬達 21 旋轉，來獲得工作電極 13 與鍍覆浴間經過控制的相對運動。可使用其它獲得相對運動之手段，例如移動浴跨越電極表面之幫浦。

某些情況下，對特定浴組成之日復一日可觀察的鍍覆電流及剝離電流的變化，可能由無法控制的變數如工作電極表面變化所引起。此種電流變化可於進行預定測量前或測量後即刻利用固定標準測定鍍覆電流或剝離電流，然後利用兩次測量比來獲得鍍覆電流或剝離電流與成分濃度間之交互關係，來減輕變化。

本發明方法可用來控制如銅、鎳、鉻、鋅、錫、金、銀、鉛、鎘及焊料等金屬電鍍浴。工作電極可經選擇或初期經鍍覆來匹配鍍覆浴中的金屬，俾最大化浴中使用光亮劑的吸附。

雖然本發明可用於寬廣多種鍍覆浴，但係就銅電鍍浴做說明。多種可用於實施本發明之銅電鍍浴具有組成如後：

成分	數量
銅離子	2.5 至 40.0 克/升
硫酸(添加)	0 至 450 克/升
氯離子	20 至 100 ppm
有機添加劑	視需要
水	添加至 1 升

鍍覆浴可以習知方式使用，操作溫度較佳為 10°C 至 40°C，伴以經過控制之浴攪動。

光亮劑含量之測定方法始於清潔步驟來清潔工作電

極。工作電極可以化學方式清潔，使用硝酸處理，接著去離子水清洗。然後經過化學清潔後的工作電極浸沒於不含添加劑之浴試樣。然後工作電極經清潔，以固定電位電化學氧化一段時間。另外，清潔可藉電壓計量掃拂進行，由 1.6 伏特至 -0.25 伏特以 50 毫伏特/秒掃拂。另外，清潔可於陽極電流大於 30 毫安培/平方厘米以穩定電流方式進行 2 至 10 秒時間。

該方法可藉此處所述之任一種步驟或步驟的組合持續測量有機浴添加劑。

結合本發明使用之光亮劑包括任一種磺化含硫化合物，其為電鍍業界已知或使用者。可用於實施本發明之適當光亮劑含有 $-S-R_1-SO_3H$ 基團，此處 R_1 為烷基或芳基，以如下結構式舉例說明： HO_3S-R_2-SH 、 $HO_3S-R^2-S-S-R_2-SO_3H$ (此處 $R_2 = C_1-C_6$ 烷基) 以及 $HO_3S-Ar-S-S-Ar-SO_3H$ (此處 Ar = 苯基或萘基) 及對應鹼金屬鹽。此等化合物揭示於美國專利第 3,770,598、4,374,709、4,376,685、4,555,315 及 4,673,469 號。

除了前文揭示之有機成分外，如業界已知，可使用其它有機添加劑於鍍覆浴，例如界面活性劑、均平劑、濕潤劑及載劑。

前述方法可於某個溫度範圍進行。含未知量光亮劑之浴分析可於校正曲線試樣或校正曲線試樣家族的相等溫度進行。

提出下列實施例供舉例說明本發明之其它方面，但絕

非因限本發明之範圍於任一方面。

實施例 1

金工作電極相對於鉑工作電極

具有第 2 圖所示配置之裝置用來比較金工作電極相對於鉑工作電極用於測量銅金屬鍍覆浴中之光亮劑含量的效能。裝置裝配有轉子，轉子允許工作電極圓盤螺旋向上。鉑工作電極及金工作電極直徑 3 毫米。各個裝置的參考電極為 SCE，抗衡電極為經過氧化銦塗覆之鈦電極。二電極於測量光亮劑含量之前接受相同處理。

分析前，各個工作電極使用硝酸處理接著以去離子水清洗之化學方式清潔。各工作電極隨後於 1.6 伏特至 -0.25 伏特之標準銅電鍍浴中接受電化學循環來清潔工作電極表面。

準備四個分開電鍍浴試樣，各自含有不等量光亮劑。各個浴含有 80 克/升銅，225 克/升硫酸，25 ppm 氯離子及 15 毫升/升希普利 PPR-H 載劑溶液。採用的光亮劑為希普利羅納銅葛林(Ronal Copper Gleam)ST 901 添加劑溶液。各浴使用得自麻省諾屋 S-系統公司之電沉積浴分析器接受光亮劑分析。示意循環表示如後：

V_{清潔} V_{表面最佳化} V_{鍍覆} V_{剝離}

工作電極於 1.6 伏特清潔 5 秒。其次工作電極於 0.55 伏特維持 18 秒，來最佳化工作電極表面。然後施加之電位於 -0.25 伏特維持 1 秒來鍍覆銅於工作電極。然後施加的電位提升至 0.20 伏特 5 秒來由工作電極剝離鍍覆的銅。浴分

析器產生 TBA 數值，TBA 數值係與剝離步驟期間通過的電荷量成正比。對各電極藉電沉積浴分析儀測得光亮劑含量以 TBA 單位報告於下表 1。

表 1

光亮劑含量(毫升/升)	使用金電極之 TBA 單位	使用鉑電極之 TBA 單位
0	0.47	0.90
0.2	6.90	1.67
0.4	15.64	2.65
0.6	22.50	3.99

表 1 列舉的結果顯示對金工作電極報告的 TBA 值(剝離期間通過的電荷)比測量光亮劑期間通過鉑工作電極的 TBA 值放大。由相等能量輸入獲得較大能量輸出結果。

實施例 2

表面最佳化電位對銅鍍覆的效果

使用與實施例 1 相同裝置來測量金工作電極對酸性銅鍍覆浴中不同表面最佳化電位的反應。各個裝置的參考電極為 SCE，抗衡電極為以鹽橋隔開的經氧化鉍塗覆之鈦電極。

分析前，各個金工作電極使用硝酸處理接著以去離水清洗之化學清潔。各工作電極隨後於 1.6 伏特至 -0.25 伏特之標準銅電鍍浴中接受電化學循環來清潔工作電極表面。

準備四個分開電鍍浴試樣，各自含有不等量光亮劑。各個浴含有 80 克/升銅，225 克/升硫酸，25 ppm 氯離子及 15 毫升/升希普利 PPR-H 載劑溶液。採用的光亮劑為希普利羅納銅葛林(Ronal Copper Gleam)ST 901 添加劑溶液。各

浴使用得自麻省諾屋 S-系統公司之電沉積浴分析器接受光亮劑分析。示意循環表示如後：

$V_{\text{清潔}} \quad V_{\text{表面最佳化}} \quad V_{\text{鍍覆}} \quad V_{\text{剝離}}$

工作電極於 1.6 伏特清潔 5 秒。其次工作電極於 0.25 伏特或 0.55 伏特維持 18 秒，來最佳化工作電極表面。然後施加之電位於 -0.25 伏特維持 1 秒來鍍覆銅於工作電極。然後施加的電位提升至 0.20 伏特 5 秒來由工作電極剝離鍍覆的銅。浴分析器產生 TBA 數值，TBA 數值係與剝離步驟期間通過的電荷量成正比。對各電極藉電沉積浴分析儀測得光亮劑含量以 TBA 單位報告於下表 2。

表 2

光亮劑濃度(毫升/升)	於 0.55 伏特之 TBA 單位	於 0.25 伏特之 TBA 單位
0	0.47	0.87
0.2	6.90	1.15
0.4	15.64	1.38
0.6	22.50	1.55

因 TBA 單位的反應係與由電極上剝落的銅量成正比，故就表面最佳化電位的選擇而言，結果明白顯示鍍覆反應放大的改良。

[圖式簡單說明]

第 1 圖為顯示用以實施本發明方法之裝置之示意佈線圖。

第 2 圖為顯示用以實施本發明方法之另一種裝置之示意佈線圖。

[主要元件符號說明]

I275790

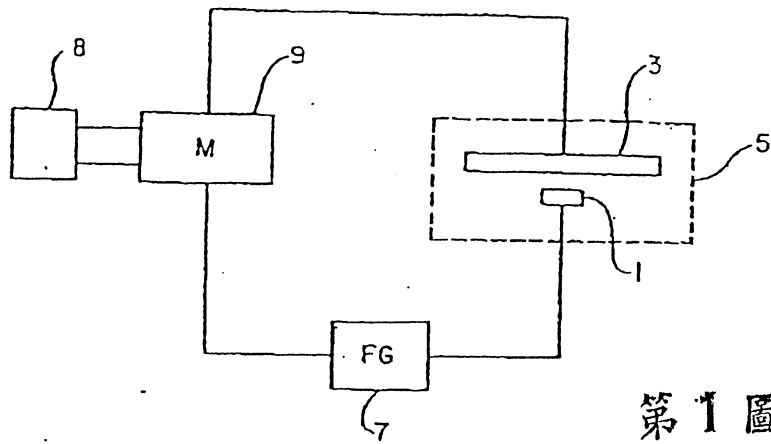
1、13	工作電極	3、15	反電極
5、19	電池	7	功能產生器
8、29	微處理器或電腦		
9	庫倫計	17	參考電極
21	馬達	23	功能產生器
25	電子恆定電位計		
27	數位庫倫計		

五、中文發明摘要：

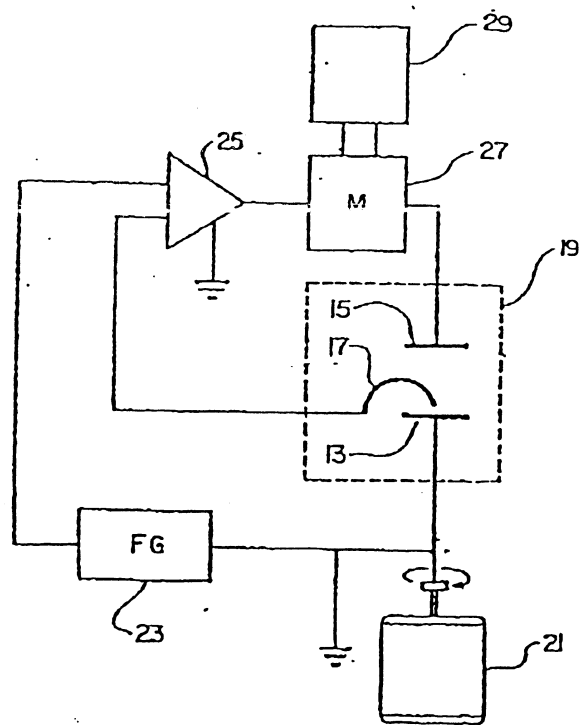
揭示用以測定浴中有機成分含量之分析方法。該分析方法可用於有機成分寬廣的濃度範圍，且對測定有機浴成分於低濃度敏感。

六、英文發明摘要：

Analytical methods are disclosed for determining the quantity of organic components in a bath. The analytical methods work over a broad concentration range of organic components and are sensitive in measuring organic bath components at low concentrations.



第1圖



第 2 圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

13	工作電極	15	反電極
17	參考電極	19	電池
21	馬達	23	功能產生器
25	電子恆定電位計	27	數位庫倫計
29	微處理器或電腦		

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無代表化學式

極掃拂時，藉由積分由表面沈積金屬之再溶解或引發剝離所得電流峰值而測定。金屬沈積量以及隨後再溶解量係與影響沈積速率的光亮劑濃度有關。需要沈積金屬之陰極電流也指示沈積速率，但比陽極電流不佳。由於電壓計量循環的陰極部分出現還原反應(例如浴中有機成分的還原)，故陰極電流較不準確。

本發明之 CVS 循環可示意說明如後：

V_{表面最佳化} V_{鍍覆} V_{剝離}

本發明之 CPVS 循環可示意說明如後：

V_{表面最佳化} V_{鍍覆} V_{剝離} V_{清潔} V_{平衡}

另一具體實施例中，本發明提供一種用以測定電鍍浴之光亮劑含量之方法，包括下列步驟：a)獲得複數個鍍覆浴試樣，此處各個浴試樣具有已知量而不等量之光亮劑；b)對各浴試樣，採用典型三電極電池浸沒於浴試樣內，經由以預定速率掃拂工作電極通過複數個電壓計量步驟，直到獲得穩定狀態條件，進行預定順序之電壓計量步驟，該等步驟包括：1.工作電極之表面最佳化；2.以能量輸出鍍覆金屬離子於工作電極經歷足夠測量鍍覆能輸出之時間；3.於某種電位經歷一段足夠去除步驟2鍍覆之金屬離子以及測量剝離能輸出之時間進行剝離；以及c)對各浴試樣，求出步驟2或步驟3所得光亮劑含量與能量輸出間之交互關聯；d)獲得一含未知量光亮劑之鍍覆浴，將電極置於浴試樣內，進行預定步驟順序；e)由步驟d)之交互關聯中選出對步驟c)測得含光亮劑含量之浴之特定交互關聯。

煩請查閱說明書第95年10月17日所提之修正頁，並請於修正頁內註明修正之內容。

又一具體實施例中，本發明涉及根據下列步驟測定浴中未知濃度之光亮劑：a)獲得複數個浴試樣，此處各個浴試樣有已知但不同濃度之光亮劑，此處各個浴試樣之含量係與其它浴試樣之含量不同；b)以預定速率將浴試樣中之工作電極施加脈衝通過複數個電壓測量步驟，直到獲得穩態條件，各個電壓計量步驟包括表面最佳化範圍、鍍覆範圍、剝離範圍、清潔範圍及平衡範圍；c)對複數個浴試樣之各個浴試樣，於各循環之金屬鍍覆範圍或剝離範圍測量通過的電荷，此處獲得金屬鍍覆範圍或金屬剝離範圍期間光亮劑含量與通過之電荷間之交互關聯；d)獲得具有未知量光亮劑之浴試樣；e)以預定速率將未知浴試樣之工作電極施加脈衝通過複數個電壓計量脈衝直至獲得穩定狀態條件，對含未知量光亮劑之浴試樣，各個電壓計量步驟包括表面最佳化範圍、金屬鍍覆範圍、金屬剝離範圍、清潔範圍及平衡範圍；f)對含未知量光亮劑之浴試樣，測定於金屬鍍覆範圍或金屬剝離範圍期間通過的電荷；以及g)由交互關聯中選出一種光亮劑數量，其係對應於通過含未知量光亮劑之浴試樣之電荷。

可根據本發明分析寬廣多種電鍍浴，來測定光亮劑及其它有機浴成分含量。適當電鍍浴包括(但非限制性)銅、鎳、鉻、鋅、錫、鉛、金、銀、焊料或鎘電鍍浴，且較佳為銅電鍍浴。

工作電極包括任一種可提供均勻電流密度以及經過控制之攪動之電極。適當工作電極包括(但非限制性)鉑、銅、

95年10月17日
修正本

第 93111195 號專利申請案

申請專利範圍修正本

(95 年 10 月 17 日)

1. 一種測定於浴中之有機成分含量之方法，包含：

a) 獲得複數個浴試樣，其各自含有已知不等量之有機成分；

b) 將於該浴試樣中之金工作電極通過一連串包含穩定電流步驟、藉循環或脈衝之電壓計量步驟、或斷路 (open circuit) 步驟或其組合，且該系列包含表面最佳化步驟，該表面最佳化步驟包含在 0 伏特至 2 伏特之電位維持該金工作電極 10 秒至 20 秒；

c) 經由將該系列之金屬鍍覆步驟或金屬剝離步驟期間通過的電荷對欲測定之有機成分濃度作圖，準備校正曲線；

d) 獲得包含未知量有機成分之浴試樣，以及使用前述一系列步驟讓該工作電極通過浴；

e) 對包含未知量有機成分之浴試樣，測定於金屬鍍覆步驟或金屬剝離步驟期間通過之電荷；以及

f) 比較 e) 所得結果與 c) 所得結果，來測定含未知量有機成分之浴試樣中所含有機成分量。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該表面最佳化步驟係自該金工作電極去除殘餘鹵化物。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該表面最佳化步驟係以 50 毫伏特/秒至 150 毫伏特/秒之速率施加至工作

煩請委員明示
修正本有無變更實質內容？是否准予修正？
95年10月17日所提之

電極。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該浴為用於沈積銅、鎳、鉻、鋅、錫、鉛、金、銀或鎘於基材上之電鍍浴。
5. 一種測定於浴之光亮劑含量之方法，包含：

- a) 獲得複數個浴，各個浴包含已知但不等量之光亮劑，此處各個浴之光亮劑含量係與其它浴之光亮劑含量不同；

- b) 對各個浴提供浸沒於該浴內之抗衡電極、清潔後的金工作電極以及參考電極，以及進行預定系列之步驟，讓該金工作電極以預定速率掃拂通過複數個序列包含電流穩定步驟、電壓計量步驟、或斷路步驟或其組合，直到獲得穩定狀態，該等步驟包含：

1. 該金工作電極表面之最佳化，最佳化包含在 0 伏特至 2 伏特之電位維持該金工作電極 10 秒至 20 秒；

2. 鍍覆金屬離子於該金工作電極經歷一段足夠測定鍍覆電流之時間；

3. 以特定電位經歷一段足夠去除步驟 2 所鍍覆之金屬離子之時間進行剝離，以及測定剝離電流；以及

- c) 對各個浴，準備如上步驟 2 或步驟 3 通過之電荷兩相對於有機成分濃度之校正曲線；

- d) 獲得含未知量有機成分之鍍覆浴試樣，將電極置放於浴內，進行前述預定系列步驟；以及

- e) 比較步驟 d) 之結果與步驟 c) 所得結果，來測定未

知試樣中存在的有機成分含量。

6. 一種測定於浴之光亮劑含量之方法，包含：

a)獲得複數個浴試樣，此處各個浴試樣具有已知但不等量之光亮劑，以及此處於各個浴試樣之光亮劑含量係與其它浴試樣之光亮劑含量不同；

b)於各個浴試樣以預定速率讓惰性金工作電極以脈衝式通過包含電流穩定、電壓計量或斷路步驟或其組合步驟之系列，各系列包含對複數個浴試樣中各個浴試樣之表面最佳化範圍，該表面最佳化步驟包含在 0 伏特至 2 伏特之電位維持該金工作電極 10 秒至 20 秒、金屬鍍覆範圍、金屬剝離範圍、清潔範圍及平衡範圍；

c)對各個浴試樣測量於該循環之金屬鍍覆範圍或金屬剝離範圍期間通過的電荷，來獲得光亮劑含量與金屬鍍覆範圍或金屬剝離範圍期間通過的電量間之交互關係，以及準備通過之電荷相對有機成分濃度之校正曲線；

d)獲得包含未知量有機成分之浴試樣；

e)對該未知浴試樣以預定速率讓惰性金工作電極脈衝式通過包含電流穩定、電壓計量或斷路步驟或其組合步驟之系列，至獲得穩定狀態條件，對包含未知量光亮劑之浴試樣而言，各系列包含表面最佳化範圍，該表面最佳化步驟包含在 0 伏特至 2 伏特之電位維持該金工作電極 10 秒至 20 秒的時間、金屬鍍覆範圍、金屬剝離範圍、清潔範圍及平衡範圍；

f)對含未知量有機成分之浴試樣，測定於金屬鍍覆範圍或金屬剝離範圍期間通過之電量；以及

g)由該交互關係中選出對應於通過含未知量有機成分之浴試樣之電荷的光亮劑含量。